

乌 棒 子 甙 丙 的 分 离 鉴 定

潘美德 茅青*

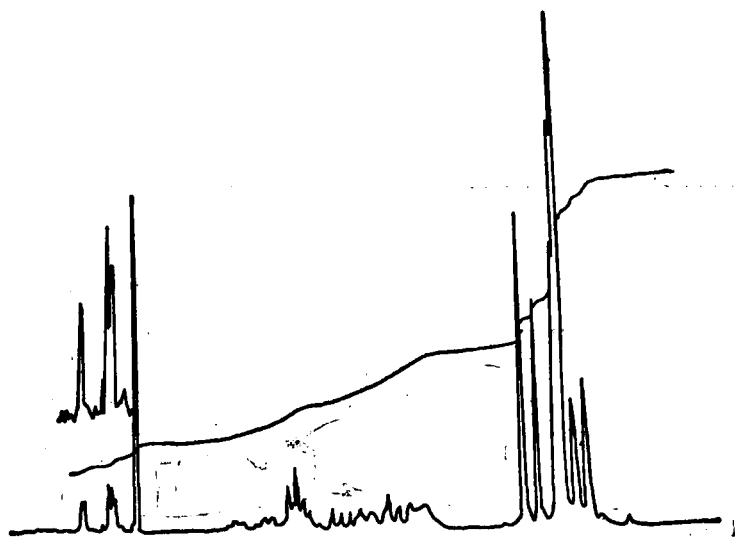
(贵阳中医学院植化教研组)

提要 本文报道乌棒子(*Polygala caudata* Rehd et Wils)中另一个新的吡啶甙, 乌棒子甙丙(wubangzicide C, I)的分离鉴定, 根据理化性质和光谱分析, 证明其化学结构为1,3,7-三羟基吡啶-2,4-C-双- β -D-葡萄糖吡喃糖甙。它是吡啶类化合物中第一个从植物界分离到的双糖甙。

关键词 吡啶双糖甙; 乌棒子甙丙; 1,3,7-三羟基吡啶-2,4-C-双- β -D-葡萄糖吡喃糖甙

前文⁽¹⁾对乌棒子(*Polygala caudata* Rehd et wils.)中两个新的吡啶氧甙的结构测定作了报道, 本文报道另一含量甚少的新的吡啶碳甙, 乌棒子甙丙(Wubangzicide C, I)的分离鉴定。

甙丙(I)系黄色针状结晶, mp 232~4°C, $[\alpha]_D + 79^\circ$, 由场解吸质谱(592, M+Na+1)和元素分析测得分子式为C₂₅H₂₈O₁₅, 三氯化铁反应为浅绿色, 三氯化铝反应黄色加深, 红外光谱显羟基(3300 cm⁻¹), 共轭羰基(1630 cm⁻¹), 芳核(1615, 1580, 1480 cm⁻¹)和糖甙(1070-1000 cm⁻¹)等吸收峰, 紫外光谱在 λ_{max} 241(4.44), 263(4.52), 311(4.03)和377 nm(3.79)处的强吸收, 表明它亦系吡啶类化合物⁽²⁾。其核磁共振¹H-谱(DMSO-d₆)指出分子中含有三个可被重水交换的酚羟基质子(δ 9.46, 10.00 和 13.66), (I)按常法乙酰化生成十一醋酸酯(II), mp 158~160°C, 分子式为C₄₇H₅₀O₂₆, (II)的¹H-谱(图1)中有八个乙酰基属于糖上的醋酸酯(δ 2.09~1.72), 结合(I)不被酸水解, 故推测(I)是由两分子己糖和三羟基吡啶之间



Fig¹HNMROf(II)(90MHz,CDCl₃, TMS)

本文于1984年10月10日收到

* 现在成都中医学院植化教研组

缩水形成的双碳甙。(I)和(II)的¹H-谱中均只有3个芳香质子,(I)在C₅D₅N中测得的¹H-谱中3个芳香质子的δ值和偶合常数为7.97(d,J=2.4 Hz,Ha),7.51(dd,J=2.4 Hz, 9.0 Hz,Hb)和7.32(d,J=9.0 Hz,Hc),指出Hb与Ha为间位而和Hc为邻位的相互关系,以及它分子中A环全被取代和B环具有1,2,4-三取代苯的结构。因为Ha的δ值表明它系去屏蔽基团羰基邻位的C₈-质子,进而确定B环上的取代基应在C₇-位上。(II)的¹H-谱(见图1)中除了C₅-H(δ7.65,d,J=9.0 Hz)和C₆-H(δ7.53,dd,J=2.4 Hz, 9.0 Hz)的位移出现倒置而与上述有别外,处于低场的C₈-H(δ7.94,d,J=2.4 Hz)只有间位偶合也证实B环上的取代基位于C₇-位上。基于(I)在酸性条件下回流加热也无异构化现象的发生,从而确定三个酚羟基分别位于C₁, C₃, C₇-位上和两个己糖应系相同并分别位于C₂, C₄-位上⁽³⁾。关于(I)分子中两个己糖的类型,从目前已知的吡喃碳甙中除了Dilatatin中为阿洛糖(Allose)外⁽⁴⁾,与甙元直接相连的己糖均系葡萄糖⁽⁵⁾。根据文献⁽⁶⁾记述,当糖环上的羟基处于竖键时,其碳原子的¹³C-位移值较小(即向高场位移),而(I)的¹³C-谱(表1)中属于吡喃糖环上的十个碳原子的

Tab 1 ¹³CNMR chemical shifts of (I) (ppm)

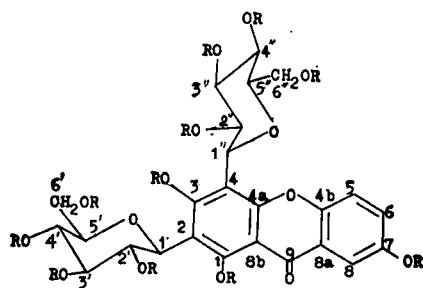
C-	(I)	1,3,7-Trihydroxy xanthone (DMSO-d ₆) (8)	C-	(I)	Mangiferin [†] (DMSO-d ₆) (8)
1	161.9 s	162.8	1'	75.9 d	73.4
2	107.8 s	97.9	2'	71.3 d *	70.6***
3	164.1 s	165.6	3'	80.1 d	79.2
4	105.0 s	93.8	4'	73.2 d *	70.8***
4a	156.0 s	157.5	5'	82.8 d	81.7
4b	149.6 s	149.0	6'	62.0 t **	61.7
5	119.3 d	118.9	1 [°]	75.9 d	
6	125.3 d	124.4	2 [°]	71.8 d *	
7	155.2 s	153.9	3 [°]	80.1 d	
8	108.7 d	108.1	4 [°]	73.2 d *	
8a	121.3 s	120.4	5 [°]	82.8 d	
8b	103.2 s	102.0	6 [°]	62.8 t **	
9	181.2 s	179.7			

* The glycosylated carbon (C₂) at δ 107.7

** *** Assignments with same asterisk may be interchanged

¹³C-位移值比已知的阿洛糖碳甙⁽⁴⁾和半乳糖碳甙⁽⁷⁾的相应碳原子的¹³C-位移值都大(即向低场位移),说明(I)分子中糖环上的取代基均处于横键,故推定(I)亦系葡萄糖的碳甙。

基于上述分析和参照文献⁽⁸⁾中相关化合物的¹³C-位移值以分析指定(I)的¹³C-谱(见表1),确证它的化学结构为1,3,7-三羟基吡喃-2,4-C-双-β-D-葡萄糖吡喃糖甙(I)。



I. R=H

II. R=CH₃CO-

双碳甙在黄酮碳甙中较为常见,而吡喃碳甙中只发现过单碳甙,故乌棒子甙丙(I)系首

次从植物中分离到的吡酮双碳甙。

实 验 部 分

除质谱用 MAT-311 A 型质谱仪测定外, 其余同前文⁽¹⁾。

乌棒子根皮和茎皮的乙醇提取浓缩液, 在滤去黄色沉淀物后的母液中加水稀释和正丁醇反复萃取, 正丁醇萃取液减压浓缩后进行聚酰胺层析和不同浓度的乙醇洗脱, 其中水洗脱部分浓缩后再改用硅胶层析和 60% 甲醇洗脱, 收集和浓缩开始色段的洗脱液即有黄色沉淀物析出, 滤集沉淀并用水和醇依次洗到浅黄色时用 50% 甲醇重结晶, 得黄色细针晶 (I) 500 mg, TLC 显单一黄色斑点, Rf 0.11 (CHCl₃-MeOH-H₂O, 13:7:2), mp 232~4°C, $[\alpha]_D^{25} + 79^\circ$ (C, 1.01, 50% MeOH), 三氯化铁反应呈浅绿色, 三氯化铝反应黄色加深, 盐酸-镁粉反应为玫瑰红色, FD-MS m/e 592(M+Na+1), 549(M-17), 513, IR ν_{max}^{KBr} : cm⁻¹ 3300(br. OH), 1630(共轭 C=O), 1615, 1580, 1480, 880, 820(芳核 C=C, C-H), 1070-1000(glc. C-O), UV λ_{max}^{MeOH} nm(log e) 241(4.44), 263(4.52), 311(4.03), 377(3.79); MeOH + AlCl₃: 233(4.42), 264(4.43), 278(4.29), 318(4.08), 426(3.32), ¹H NMR(DMSO-d₆) δ 13.66, 10.00, 9.46 (各 1H, s, C₁, C₃, C₇-OH), 7.51(1H, d, J=7.5 Hz, C₅-H), 7.43(1H, d, J=2.2 Hz, C₈-H), 7.33(1H, dd, J=2.2 Hz, 7.5 Hz, C₆-H), 4.94-3.33(22 H, m, 糖上质子); (C₅D₅N) δ 7.97(1H, d, J=2.4 Hz, C₈-H), 7.51(1H, dd, J=2.4 Hz, 9.0 Hz, C₆-H), 7.32(1H, d, J=9.0 Hz, C₅-H), 5.81(2H, d, J=10.0 Hz, 2 × glc-C₁-H), 4.96~4.18(m, 糖上其它质子), ¹³C-NMR(C₅D₅N) 见表 I, 元素分析 C₂₅H₂₈O₁₅·2.5 H₂O, 计算值% C 48.94, H 5.42, 实测值% C 48.99, H 5.08。

一. 取(I)少许溶于适量 5% 盐酸甲醇中, 分出少量留作对照, 其余置水浴中加热 12 小时, 然后用前述溶剂系统进行薄层检查, 结果与未加热的对照品相同, 均显一个斑点, Rf 0.12。

二. 取(I) 100 mg 加醋酐-吡啶各 10 ml, 溶解后室温放置两昼夜, 然后倾入冰水中, 滤集析出物并用冰水洗至中性再用无水乙醇结晶两次, 得浅黄色粉末(II), mp 158~160°C, 三氯化铁反应阴性, IR ν_{max}^{KBr} : cm⁻¹ 1745, 1210, ¹H NMR(CDCl₃) δ 7.94(1H, d, J=2.4 Hz, C₈-H), 7.65(1H, d, J=9.0 Hz, C₆-H), 7.53(1H, dd, J=2.4 Hz, 9.0 Hz, C₆-H), 5.37 (2 H, d, J=9.0 Hz, 2 × glc-C₁-H), 5.23~3.75(m, 糖上其它质子), 2.52, 2.33(s, 分别为 6 H, 3 H, C₁, C₃, C₇-OAc), 2.09, 2.06, 2.04(s, 分别为 3 H, 6 H, 9 H, C_{3'}, C_{3''}, C_{4'}, C_{4''}, C_{6'}, C_{6''}-OAc), 1.88, 1.72(s, 各 3 H, C_{2'}, C_{2''}-OAc), 其中 δ 1.72~2.09 与文献⁽⁹⁾中芒果甙、异芒果甙的乙酰化物中糖上乙酰基的位移值(δ 1.80~2.08, 1.73~2.08)基本相同, EI-MS(70 eV) m/e(%) 1030(M⁺), 988(10), 808(8), 798(8), 770(8), 766(12), 756(25), 712(12), 651(3), 元素分析 C₄₇H₅₀O₂₆·H₂O, 计算值% C 53.82, H 5.00, 实测值% C 53.77, 53.55, H 4.80, 4.77。

致谢 承贵州省药检所王福英同志代测红外和紫外, 广西医药所濮全龙同志代测质谱, 医科院药物所李农同志代做元素分析, 侯双洲同志代测¹H-谱和科学院昆明植物所付坚同志代测¹³C-谱

参 考 文 献

1. 潘美德, 茅青. 乌棒子甙甲和甙乙的分离鉴定. 药学报 1984; 12:899.
2. Harborne JB. Phytochemical Methods. London: Chapman and Hall. 1973:79~80.
3. Theodor R, et al. Flavone C-glycosides of *Apometzgeria pubescens*. *Phytochem* 1980; 19:1695.
4. Markham KR and Woolhouse AD. Dilatatin, the first example of a C-allosylated natural product. *Ibid* 1983; 22:2827.
5. Franz G and Grun M. Chemistry, Occurrence and Biosynthesis of C-glycosyl compounds in plant. *Planta Med* 1983; 47:131.

6. Breitmaier E and Voelter W. ^{13}C NMR spectroscopy, Methods and Applications. 1st ed. Verlag Chemie, 1974:223~239.
7. Chopin J, et al. C-galactosylflavones from *Polygonatum multiflorum*. *Phytochem* 1977, 16:1999.
8. Frahm AW and Chaudhuri RK. ^{13}C NMR spectroscopy of substituted xanthenes. II. ^{13}C NMR spectral study of polyhydroxy xanthenes. *Tetrahedron* 1979, 35:2035.
9. Aritomi M and Kawasaki T. A mangiferin monomethyl ether from *Mangifera indica* L. *Chem Pharm Bull* 1970, 18:2224. A new xanthone C-glycoside, position isomer of mangiferin from *Anemarrhena asphodeloides* Bunge. *Ibid* 1970, 18:2327.

ISOLATION AND IDENTIFICATION OF WUBANGZISIDE C FROM *POLYGALA CAUDATA* REHD ET WILS

PAN Mei-De and MAO Qing

(Department of Phytochemistry, Guiyang College of Chinese Traditional Medicine, Guiyang)

ABSTRACT By polyamide and silica gel chromatography, a new xanthone C-glycoside, wubangzicide C(I), was isolated from the n-butanolic fraction of the ethanolic extract of the bark and root bark of *Polygala caudata* Rehd et Wils.

On the basis of chemical properties and spectroscopic (IR, UV, MS, ^1H - and ^{13}C -NMR) analysis, the structure of Wubangzicide C(I), $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{O}_{15}$, mp 232~4°C, $[\alpha]_D^{22} + 79^\circ$ (c, 1.01, 50% MeOH), was elucidated to be 1,3,7-trihydroxy xanthone-2,4-C-di- β -D-glucopyranoside.

Key words Xanthone di-C-glycoside; Wubangzicide C; 1,3,7-Trihydroxy xanthone-2,4-C-di- β -D-glucopyranoside; *Polygala caudata*